

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **56092450 A**(43) Date of publication of application: **27.07.81**

(51) Int. Cl.

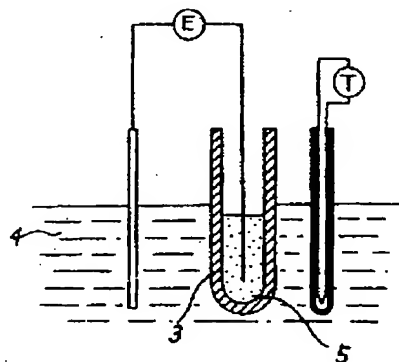
G01N 27/58
// G01N 33/20
(21) Application number: **54171628**(71) Applicant: **HITACHI CHEM CO LTD.**(22) Date of filing: **26.12.79**
(72) Inventor: **KAWAI KIYOSHI**
KOBAYASHI MASARU
(54) **OXYGEN SENSOR FOR MOLTEN STEEL**

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To enhance the responding properties of an oxygen sensor by coating the outer surface of a zirconia solid electrolyte with a specified mixture.

CONSTITUTION: A cylinder of a prescribed length and a prescribed diameter is made of zirconia solid electrolyte with sufficient thermal impact resistance, and one end of the cylinder is hemispherically sealed to manufacture bag-shaped tubular sensor element 3. The outer surface of element 3 is then coated with a mixture of 100pts.wt. powder of Fe, Ni, Co or other metal and 3W30pts.wt. acrylic resin, butyral resin or other org. binder by a spray vapor deposition method in $\leq 100\mu\text{m}$ thickness, and tubular element 3 is packed with reference electrode substance 5. Thus, the fitness for wetting of element 3 to molten steel 4 is improved, and no heat insulating layer is produced between element 3 and steel 4. An abnormal peak of electromotive force is made smaller, the wave-form of the force reaches equilibrium rapidly, and the time required for response is shortened.



⑬ 日本国特許庁 (JP)
 ◎ 公開特許公報 (A)

⑭ 特許出願公開
 昭56—92450

⑮ Int. Cl.³
 G 01 N 27/58
 G 01 N 33/20

識別記号
 庁内整理番号
 7363—2G
 6422—2G

⑯ 公開 昭和56年(1981)7月27日

発明の数 1
 審査請求 有

(全 4 頁)

⑰ 溶銅用酸素センサ

⑱ 特 願 昭54—171628

⑲ 出 願 昭54(1979)12月26日

⑳ 発 明 者 川合深

日立市東町四丁目13番1号日立
 化成工業株式会社茨城研究所内

㉑ 発 明 者 小林真佐留

日立市東町四丁目13番1号日立
 化成工業株式会社茨城研究所内

㉒ 出 願 人 日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番
 1号

㉓ 代 理 人 弁理士 若林邦彦

明 細 書

1. 発明の名称

溶銅用酸素センサ

2. 特許請求の範囲

1. ジルコニア固 thể電解質を用いた溶銅用酸素センサにおいて、ジルコニア固 thể電解質の外表面に金属粉末10重量部および有酸素化合物3〜30重量部からなる混合物を塗布してなる溶銅用酸素センサ。

3. 発明の詳細な説明

本発明はジルコニア固 thể電解質を用いて酸素濃度電池を形成し、溶銅中の酸素濃度を測定する溶銅用酸素センサ（以下単にセンサとする）に関するものである。

溶銅工程において溶炉から取り出される鉄液は、溶炉で酸素を吹き込むことにより酸化が行なわれる。この吹錬工程の終点時期は酸素量を正確に管理することは、鋼の品質管理上極めて重要な問題である。この管理方法として従来よりサンプリングした試料の酸素量分析値より酸素量を算出するという間接的方法が採られている。

しかしながら近年ジルコニア固 thể電解質の開発が進むにつれて酸素濃度電池に適用したジルコニア固 thể電解質で製作したセンサ素子を溶銅浴中に浸漬させて酸素を起電力として取り出す方法が行なわれている。このセンサに要求される性能は、(1)溶銅から溶銅中に投入しても腐食しないこと、(2)応答時間ができるだけ短いことである。また形状は第1図の例に示すように石英、ガラス管等の絶縁管1の端にジルコニア固 thể電解質2を接着したカップ状センサ素子（以下第1図の例に示すようにジルコニア固 thể電解質で素子3を形成したカップ状センサ素子が用いられる。酸素濃度電池の構成は第2図に示す如くであり、さらに起電力は第3図のような形状で得られる。第2図および第3図から明らかなように絶縁管センサ素子を溶銅4に浸漬後に起電力の典型ピークが現われる。これは絶縁管センサ素子内部に酸素濃度5として溶け入金

測およびその酸化物から得られる平衡酸素分圧が温度によって異なるためである。このため起電力が平衡に達する時間、すなわち応答時間が長くなる。したがって応答時間を短くするには酸素管5内部までの熱伝達をできるだけ速くさせ、管4との熱平衡に速く均等させることが必要である。

なお第2図に示される酸素管5として一般に $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$ 反応 $\text{MoO}_3 \rightleftharpoons \text{Mo} + \text{O}_2$ の平衡酸素分圧が利用される。またこの酸素管5の起電力は $E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2'}}$ (但し R は気定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 P_{O_2} は管5の酸素分圧、 $P_{\text{O}_2'}$ は酸素管6の酸素分圧である) として表される。然るに上記酸素管5の平衡酸素分圧は温度によって大體にその値が変わる。例えば $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{Cr} + \frac{3}{2}\text{O}_2$ の場合、1300℃における酸素分圧が 7×10^{-12} atm であるのに対し1600℃においては 8×10^{-12} atm となる。このため上式から算出される起電力は、酸素管5内部の

-3-

差が生じる現象について種々検討した結果、従来型センサ素子の外表面に金属皮膜と有機結合剤との混合物を塗布することにより管壁に対してぬれ性がよく、かつ管壁と従来型センサ素子すなわちジルコニア固体電解質の間に断絶層が生じないことを見出した。

本発明はジルコニア固体電解質を用いた溶剤用酸素センサにおいて、ジルコニア固体電解質の外表面に金属粉末100重量部および有機結合剤3〜30重量部からなる混合物を塗布してなる溶剤用酸素センサに関する。

本発明において金属粉末は Fe 、 Ni 、 Co 等の粉体が使用され、管壁にぬれやすく、しかも使用時に燃焼、分解等により炭素等の発生しない物質が望ましい。また有機結合剤は接着性が強く、しかも管壁中に浸漬した際すみやかに分解するものが望ましくアクリル樹脂、ブチラール樹脂等が使用される。

金属粉末と有機結合剤との配合割合は金属粉末100重量部に対し有機結合剤3〜30重量

-5-

部が望ましいときは見出し高くなり、最高値に達した後酸素管5の内部温度が管壁4の温度に達するまで起電力が漸次低下していく。したがって従来型センサ素子内部の酸素物質の温度が如何に速く管壁4の温度に均等化するかによってセンサの応答時間が決められる。この事からジルコニア固体電解質の熱伝達を如何に速くするか、センサ構造上極めて重要な課題である。

一方ジルコニア固体電解質は管壁4に対してぬれ性がよく、このため使用時に管壁4とジルコニア固体電解質からなる従来型センサ素子との間に断絶層が生じ熱伝達に悪影響を及ぼすことから熱平衡に達するのに時間を要するようになる。

本発明はかかる欠点に着目してなされたものであり、その内容とするところはジルコニア固体電解質のぬれ性を改良して熱伝達を早め、応答速度の改良された溶剤用酸素センサを提供することにある。

本発明者らは使用時に管壁とジルコニア固体電解質からなる従来型センサ素子との間に断絶

-4-

層とされる。有機結合剤が30重量部を越えると管壁中に浸漬した際に管壁部により炭素分が多量に発生し、管壁に付着する量が多い形での測定に悪影響を与える。3重量部未満の場合には浸漬速度が不十分で本発明の効果が得られない。

金属粉末と有機結合剤の浸漬液の移動を阻止するものであつてはならず、しかもジルコニア固体電解質の表面に十分な強度で塗着していなければならない。浸漬強度が不十分であると管壁中に浸漬した際に機械的破壊、ジルコニア固体電解質との熱膨張の差により破損がなされ、効果がなくなる。従来の塗布方法はディップ、スプレー法等の方法で塗布することが望ましい。さらに膜厚は、管壁浸入時の瞬時のぬれ性に寄与すれば良いことから100μm以下で十分である。

以下実施例および比較例により本発明を説明する。

十分に耐熱性を具備したジルコニア固体電解質を用い、φ4mm×4mm×0.5mmの円筒

-6-

の一端を平球状に削じて圧電性センサ素子とする。一方、他端100μm程度の厚さにアクリル樹脂（株式会社化成工業、樹脂名：トロイド）を、5、15、30および35μm厚に研磨し、さらに少量の四塩化炭素を加えてポリミルで十分混合し、透明な被膜を形成する。次にこの被膜材を前述の管状センサ素子の表面に、真空蒸着プロセスで厚さ約50nmの厚みに塗布する。その後この管状センサ素子の内部に酸素誘導管として、酸化クロムを濃度比で8:2に混合した粉末を充填するとともに、先刻して酸化銀の被膜を形成する。このようにして、酸素濃度を約300ppmに調整した1600℃の炉中で焼成して応答性を測定した。結果は第4図に示す通りである。なお、4図においてイはアクリル樹脂を2層被膜添加したもの、ロ、ハ、ニおよびホはアクリル樹脂をそれぞれ5、10、20および30μm厚に添加したものを示す。このうちロ、ハおよびニは本発明の実施例を示すもので、イおよびホは比較例を示すもの

-7-

である。第3図は従来の応答性と時間の関係を示すグラフ、第4図は実施例と比較例の応答性と時間の関係を示すグラフである。

符号の説明

- | | |
|-------|----------------|
| 1…酸素管 | 2…シリコンアクリル樹脂被膜 |
| 3…被膜 | 4…被膜 |
| 5…酸素管 | |

代理人 弁護士 若 林 邦 彦

特開2005-92450(3)

である。第4図から明らかのようにロ、ハおよびニのものは応答時間が短くなることとが示されるが、有機結合剤の少ないイのものは第3図に示す従来のものより応答時間は短くなったがまだ満足すべくはでなくしかも応答後の被膜の一部が剥離した。また有機結合剤の多いホのものは応答時間は短いが平衡応答力が他の場合よりも低目に測定された。

シリコンアクリル樹脂被膜の外被膜は金被膜

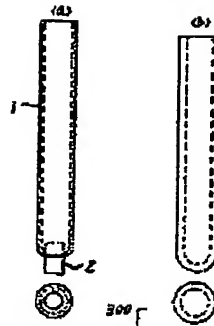
100μm程度の厚さおよび有機結合剤2〜30重量部からなる混合物を塗布すると、層間とのみれれが改善され、応答ピークが小さくなり、応答性が速く平衡に達するようになり、必然的に応答時間を短くすることができる。

4. 図面の簡単な説明

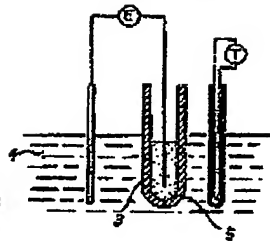
第1図の例は酸素管にシリコンアクリル樹脂被膜を形成した管状センサ素子の正面図および断面図、例はシリコンアクリル樹脂被膜で管を形成した管状センサ素子の正面図および断面図、第2図は管状センサ素子を用いた酸素濃

-8-

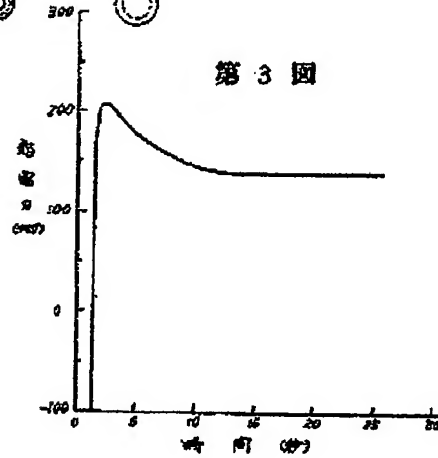
第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖

